

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DEL L12- Y

FSORT L10

L12 1 FSO L10

0 Multi-record Families Answer 1
1 Individual Record
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF

SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF

SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-

YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/ (N) :y

L12 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1999-487583 [41] WPIDS

DNN N1999-364440 DNC C1999-143145

TI Coating film for injection moulded products such as bumper, mud guard, wheel cap, spoiler of motor vehicles - contains a layer of transparent film, colouring film, adhesive film and backing film laminated sequentially.

DC A17 A95 P73

PA (MITU) MITSUBISHI KASEI VINYL KK

CYC 1

PI JP 11207898 A 19990803 (199941) * 6p <--

ADT JP 11207898 A JP 1998-30376 19980129

PRAI JP 1998-30376 19980129

AN 1999-487583 [41] WPIDS

AB JP 11207898 A UPAB: 19991011

NOVELTY - The coating film is formed by sequentially laminating a layer of transparent film, colouring film, adhesive film and backing film. The backing film consists of a mixture of 30-80 pts. wt. propylene ethylene block copolymer or propylene homopolymer and 20-70 pts. wt low linear density polyethylene.

USE - For injection molded products such as bumper, mudguard, wheel cap and spoiler of motor vehicles.

ADVANTAGE - A coating and colouring film is formed simultaneously on the molded article. The coating film can be designed thus providing an excellent exterior to the product.

Dwg.0/1

=> FSE JP11207899/PN

SEA JP11207899/PN

L13 1 JP11207899/PN

FSE

*** ITERATION 1 ***

SET SMARTSELECT ON

SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING OFF

SET COMMAND COMPLETED

SEL L13 1- PN,APPS

L14 SEL L13 1- PN APPS : 2 TERMS

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-207898

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.⁶
B 3 2 B 27/32

識別記号
103

F I
B 3 2 B 27/32

103

Z

B 2 9 C 45/14
B 3 2 B 27/30

B 2 9 C 45/14
B 3 2 B 27/30

D

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-30376

(22)出願日 平成10年(1998)1月29日

(71)出願人 000176774

三菱化学エムケーブイ株式会社
東京都港区芝四丁目1番23号

(72)発明者 荒井 博孝

愛知県名古屋市中村区岩塙町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(72)発明者 金山 賢教

愛知県名古屋市中村区岩塙町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(74)代理人 弁理士 横倉 康男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗装代替フィルム

(57)【要約】

【課題】 塗装によらずに意匠性に優れた着色の施された美しい射出成形品を製造するために用いられる優れた塗装代替フィルムを提供する。このフィルムは予備成形され、射出成形金型キャビティ内に固定され、注入された樹脂と一緒に成形され、射出成形品の着色層を形成する。

【解決手段】 透明層、着色層、接着層および基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、該基材層がプロピレン・エチレンブロック共重合体またはプロピレン単独重合体30～80重量部と線状低密度ポリエチレン20～70重量部との混合物からなることを特徴とする塗装代替フィルム。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明層、着色層、接着層および基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、該基材層がプロピレン・エチレンブロック共重合体またはプロピレン単独重合体30～80重量部と線状低密度ポリエチレン20～70重量部との混合物からなることを特徴とする塗装代替フィルム。

【請求項2】 透明層が、フッ素樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂からなり、かつ該透明層の厚みが20～100μmである請求項1記載の塗装代替フィルム。

【請求項3】 着色層が着色剤、及び熱可塑性アクリル樹脂またはフッ素樹脂と熱可塑性アクリル樹脂との混合物からなり、かつ該着色層の厚みが5～50μmである請求項1または2記載の塗装代替フィルム。

【請求項4】 接着層が塩素化ポリオレフィン系樹脂層、または熱可塑性アクリル樹脂層と塩素化ポリオレフィン系樹脂層との2層からなる請求項1～3のいずれかに記載の塗装代替フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形後の外観に優れる塗装代替フィルムに関し、詳しくは射出成形により製造される成形品の表面に、射出成形と同時に着色被膜層を形成するための塗装代替フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】バンパー、サイドモール等のプラスチック製自動車外装部品は、大半が射出成形によって成形されるが、意匠性、耐傷付き性といった観点から、ほとんどの場合、アクリル変性メラミン系またはアクリル変性イソシアネート系の熱硬化性樹脂塗料を成形品にスプレー塗装した後、焼き付けによって架橋させる方法で塗装が施されている。すなわち、プラスチック射出成形品をわざわざ塗装設備で数段階に及ぶ工程を経て塗料を塗布した後、乾燥設備で乾燥させるという多くの工程を必要とするため、塗装には多くの費用がかかるという問題があった。また、乾燥時の揮発性の有機溶剤排出という職場環境衛生や環境保護上の懸念があるという問題もあった。

【0003】近年、このような問題を解決または軽減するための検討がなされており、例えば、特表平2-503077号公報には、透明層、着色層、及びバックアップシート（基材層）の構成よりなる複合シートを予備成形した後、これを予め金型に挿入して、合成樹脂を射出成形して一体化し、着色成形品を得る方法が提案されている。

【0004】また、最近では自動車部品のポリオレフィン化が進んでおり、それに伴い、上記のような複合シートも基材層にポリオレフィン系樹脂を用いたシートが多く要求されるようになってきており、各種シートが検討

されている。しかしながら、これらの複合シートは予備成形の加熱処理の段階において、サメハダ現象といわれる表面凹凸の発生による外観の劣化が起きやすく、この現象は射出成形後においても解消せず、その結果として像鮮映度の高い成形品を得ることができないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を改良し、外観に優れる自動車用外装部品等の着色射出成形品を得るために塗装代替フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の問題を解決するために鋭意検討した結果、特定の配合のポリオレフィン系樹脂からなる基材層を有する複合フィルムを使用することにより上記課題が解決できることを見出して本発明に至った。すなわち、本発明の要旨とするところは、透明層、着色層、接着層および基材層が順次積層されてなる複合シートであって、該基材層がプロピレン・エチレンブロック共重合体またはプロピレン単独重合体30～80重量部と線状低密度ポリエチレン20～70重量部との混合物からなることを特徴とする塗装代替フィルムに存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

塗装代替フィルムの各層構成成分

1. 透明層

本発明で使用する上記塗装代替フィルムの一構成層である透明層を形成する成分としては、フッ素樹脂及び熱可塑性アクリル樹脂との混合物が適しており、フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、エチレン-4フッ化エチレン共重合体等のフッ素樹脂を用い得るが、予備成形時の成形性が良好なポリフッ化ビニリデン（PVDF）が好適である。一方、熱可塑性アクリル樹脂としては、メタクリル酸エステル系樹脂をはじめとし、各種熱可塑性アクリル樹脂を用いることができるが、成形品表面の耐傷付き性の観点から、ガラス転移温度（Tg）が60℃程度以上のものであることが好ましい。

【0008】フッ素樹脂と熱可塑性アクリル樹脂の混合比率としては、フッ素樹脂が20～80重量部、熱可塑性アクリル樹脂が80～20重量部の範囲が好ましい。フッ素樹脂が80重量部より多いと、耐傷付き性が劣り、20重量部より少ないと、耐候性が低下するとともに、耐衝撃性も低下するため好ましくない。透明層の厚みとしては20～100μmがよく、20μmより薄いと成形品外観（特に深み感）が低下し、逆に100μmより厚くしても外観、物性等に向上効果は無く、コスト的にも好ましくない。

【0009】2. 着色層

(3)

本発明で使用する上記塗装代替フィルムの一構成層である着色層を形成する成分としては、熱可塑性アクリル樹脂またはフッ素樹脂と熱可塑性アクリル樹脂との混合物が有用であり、耐候性、顔料分散性等を考慮し適宜選択すればよいが、フッ素樹脂が90重量部より多くなると基材層との十分な接着が得られにくくなるため好ましくない。

【0010】着色層に使用する着色剤としては、無機顔料、有機顔料等から選べば良く、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、カオリンクレー、亜鉛華、ベンガラ、パーマネントレッド、モリブデンオレンジ、コバルトブルー、群青、フタロシアニンブルー、マンガンバイオレット等が挙げられる。これらの顔料は、単独でも、2種以上の組み合わせでも使用できる。また、メタリック調、パール調を出すために、上記顔料にアルミフレーク、パール顔料を加えても良い。着色層の厚みは5～50μmが良く、5μmより薄いと予備成形において伸ばされた部分の色が大きく変化するため好ましくない。また、50μmより厚くしても性能向上効果は小さく、コスト的にも好ましくない。

【0011】3. 接着層

本発明で使用する上記塗装代替フィルムの一構成層である接着層を形成する成分としては、基材層と上記着色層を十分に接着するものであれば良く、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン系樹脂（これらのアクリル変成樹脂を含む）、またはアクリル樹脂と塩素化ポリオレフィン系樹脂の積層物が適用できる。塩素化ポリオレフィン系樹脂としては、特に塩素化ポリプロピレンが好ましい。アクリル樹脂と塩素化ポリオレフィン系樹脂の積層物を用いる場合は、アクリル樹脂層を着色層と接する側とし、塩素化ポリオレフィン系樹脂層を基材層と接する側にし、かつアクリル樹脂は着色層に用いるものと同じ樹脂にすることが好ましく、塩素化ポリオレフィン系樹脂についてもポリオレフィン系樹脂の配合により適宜選択することが好ましい。

【0012】4. 基材層

本発明で使用する上記塗装代替フィルムの一構成層である基材層の形成に用いるポリオレフィン系樹脂は、プロピレン・エチレンブロック共重合体またはプロピレン単独重合体30～80重量部と線状低密度ポリエチレン20～70重量部との混合物である。線状低密度ポリエチレンと配合するプロピレン・エチレンブロック共重合体およびプロピレン単独重合体それぞれの配合量が80重量部より多いと、予備成形の温度範囲が狭くなり成形性が悪くなる。一方、30重量部より少ないと、自動車外装部品等の成形品に用いられる一般のポリオレフィン系樹脂との接着が悪くなるとともに、耐熱性も低下する。また、プロピレン・エチレンブロック共重合体を用いた場合には、耐衝撃性がより良好な成形品が得られる。基材層の厚みは、予備成形後の形状保持および射出成形時

の射出圧力による破壊や、射出樹脂からの熱による融解を抑制するため0.1～1mmの範囲が好ましい。

【0013】塗装代替フィルムの製造

本発明において、上記各層は以下のように製造することができる。透明層、着色層、および接着層の形成には、離型性フィルムを使用することが好ましい。すなわち、各層を形成する樹脂を有機溶剤に溶解または分散したものを、従来既知のリバースロールコート法、コンマコート法等により離型性フィルムの上に順次重ね塗りして形成することができ、接着層等膜厚の薄いものはグラビアコート法も用いることができる。また、透明層、着色層、および接着層は、選択する樹脂の種類によっては押し出し成形によっても形成することができる。基材層も従来既知のTダイ押し出し法等により成形、積層してフィルム化すればよい。

【0014】上記方法により形成した離型性フィルム上に形成された透明層、着色層および接着層からなる塗膜層とフィルム化した基材層を接着層樹脂の軟化点以上の温度で熱ラミネートにより積層した後、離型性フィルムを剥離して本発明の塗装代替フィルムが得られる。離型性フィルムとしては、熱ラミネートの際の耐熱性等の点からポリエチレンテレフタレートフィルムが好適である。

【0015】塗装代替フィルムを用いた自動車部品等の成形

上記方法により得られた塗装代替フィルムは、次に熱成形により予備成形されて部品と対応した形状の3次元成形体とされる。熱成形としては、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の成形方法が好適であるが、特に真空成形が簡便で好ましい。

【0016】真空成形では、例えば上記フィルムを両面から遠赤外線セラミックヒータを使って加熱した後、金型を上下左右に移動させ、該加熱複合フィルムの一部を金型に接触させ、該フィルムと金型との間にある空気を金型にあけてある真空孔を通して真空引きすることにより、該フィルム面を金型に密着、固定させて賦形し、送風機等による強制冷却法により冷却固定をする方法が好適である。また、真空成形時のフィルムの伸びを部品全体で均一にするために、フィルム加熱後、真空引きの前に、金型に接触する方向から空気を吹き付けて該加熱フィルムを半球状に膨らませながら、成形を行う方法もあり、特に絞りの深い成形部品には好適である。

【0017】次に、得られた塗装代替フィルムを用いた成形品の射出成形は、上記のように予備成形して得られる3次元成形体の形状と同じ形状で、かつ表面欠陥のない硬質で高光沢の、高度に研磨した表面をもつキャビティを有する一対の射出成形用金型に該予備成形体を挿入した後、金型を閉じて、溶融樹脂を射出、注入する。この場合、金型内に固定された予備成形体が金型からめくれたり、動いたりしないように配慮する必要がある。

(4)

【0018】また、ゲートから射出、注入される樹脂が予備成形品よりキャビティ側に回り込むのを防ぐため、またウェルドによるシワの発生を防ぐためゲートの種類、数、位置、方向、形状にも配慮する必要がある。特にゲートの種類としては、ダイレクトゲート、サブマーリングゲート等が良く、また、ゲートの数としては、部品形状、射出樹脂の流動性等も考慮する必要があるが、1点とすることが望ましい。溶融樹脂を射出、注入した後は、冷却し、型を開いて成形品を取り出し、上記予備成形体が一体に組み込まれた、着色された成形部品が得られる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。

実施例1、2、比較例1～8

a) 塗装代替フィルムの作製

1) 基材層となるポリオレフィン系樹脂フィルムの作成表-1記載の配合にて、厚さ0.5mmになるようにTダイ押し出し法にてシート化し、ポリオレフィン系樹脂フィルムを得た。

【0020】2) 塗膜層（接着層／着色層／透明層）の作製

離型性ポリエステルフィルム上に表-1記載の構成になるように順次重ね塗りによって作製した。各層はそれぞ

成形性良好 ○ > △
(成形温度範囲 広)

2) 成形品の外観評価

b) 得られた成形品について、外観、60°グロス、及び像鮮映度を評価し、結果を表-1に記載した。尚、測定方法は以下の通りである。

- ・外観：目視 サメハダ無 ○ > △ > × サメハダ著
- ・60°グロス：スガ試験機（株）製

れ、トルエン、メチルエチルケトン、アーブチロラクトン等の溶解性の有機溶剤に溶解したうえで、リバースロールコート法により形成した。1)、2)で得られた各層を、温度150℃、圧力10kg/cm²で熱ラミネートした後、離型性フィルムを剥離して塗装代替フィルムを得た。

【0021】b) 部品の成形

a) 得られた塗装代替フィルムの真空成形可能温度範囲を評価したうえで、適正温度にて真空成形を実施し、図-1に示す形状の予備成形品を作製した。真空成形温度は、具体的には、それぞれ実施例1、2においては145℃、比較例1、3においては120℃、比較例2、4においては160℃、比較例5においては135℃、比較例6、8においては140℃、比較例7においては150℃である。なお、成形品のおおよその大きさは、長手方向150mm、短手方向70mmおよび厚み方向8mmである。作製した予備成形品を射出金型のキャビティ面に挿入、固定した後、型締めし、射出樹脂B C 2 E（日本ポリケム（株）製品 ポリプロピレン樹脂）を射出して、成形品を得た。

【0022】c) 成形品の評価

1) 真空成形性評価

絞り比0.3～0.5の評価型（真空成形用金型）を用いて真空成形可能温度範囲を評価し、結果を表-1に記載した。評価結果は以下の通りである。

> × 成形性劣る

(成形温度範囲 狹)

ハンディ光沢計 HG-268を用いた。

・像鮮映度 : スガ試験機（株）製

携帯用写像鮮明度測定器 HA-NSICを用いた。

尚、60°グロスおよび像鮮映度はb)で得られた図-1に示す形状の成形品の平面部分にて測定した。

【0023】

【表1】

(5)

表-1

	実施例		比較例							
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8
透明層	$PVDF/PMMA = 8/2$									
着色層	$PVDF/PMMA = 4/6$ 顔料: Sparkle Silver 3141-ST (商品名) 20重量部/樹脂100重量部									
接着層	塩素化ポリプロピレン樹脂 日本製紙(株) 製品スーパークリン822 (商品名)									
基材層	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
評価結果	真空成形性	○	○	×	×	×	○	○	○	○
	外観	○	○	×	△	△	×	△	△	△
	60° グロス	80	85	60	85	75	60	80	80	80
	像錆映度	70	70	30	55	40	30	45	55	60

【0024】ポリオレフィン系樹脂配合比率は以下の通り。

a : プロピレン単独重合体／線状低密度ポリエチレン=6／4

b : プロピレン・エチレンブロック共重合体／線状低密度ポリエチレン=6／4

c : プロピレン単独重合体／線状低密度ポリエチレン=2／8

d : プロピレン単独重合体／線状低密度ポリエチレン=9／1

e : プロピレン・エチレンブロック共重合体／線状低密度ポリエチレン=2／8

f : プロピレン・エチレンブロック共重合体／線状低密度ポリエチレン=9／1

g : プロピレン・エチレンランダム共重合体／線状低密度ポリエチレン=6／4

h : プロピレン単独重合体／低密度ポリエチレン=6／4

i : プロピレン単独重合体／高密度ポリエチレン=6／4

j : プロピレン・エチレンブロック共重合体／低密度ポリエチレン=6／4

なお、評価に使用した各成分は以下の製品である。

プロピレン単独重合体：日本ポリケム(株) 製品EA7 (商品略称)

プロピレン・エチレンブロック共重合体：日本ポリケム

(株) 製品EC9 (商品略称)

プロピレン・エチレンランダム共重合体：日本ポリケム
(株) 製品EG7 (商品略称)

線状低密度ポリエチレン：日本ポリケム(株) 製品UF230 (商品略称)

低密度ポリエチレン：日本ポリケム(株) 製品LF240 (商品略称)

高密度ポリエチレン：日本ポリケム(株) 製品HJ340 (商品略称)

PVDF：ベンウォルト社製品ポリフッ化ビニリデン樹脂カイナー301F (商品名)

PMMA：デュポン社製品ポリメチルメタクリート樹脂エルバサイト2010 (商品名)

Sparkle Silver 3141-ST : Silverline Manufacturing Co. 製品

【0025】

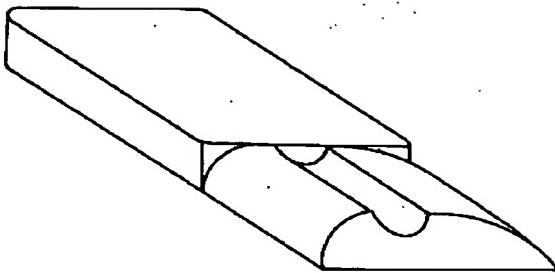
【発明の効果】本発明の塗装代替フィルムは、熱成形による予備成形性が良く、かつ予備成形後の外観に優れるため、意匠性に優れた美麗なバンパー、サイドモール、マッドガード、ホイールキャップ、spoiler等の自動車用外装部品等の成形品の製造に特に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塗装代替フィルムの予備成形品の斜視図。

(6)

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1. 6
// B 2 9 K 105:20
623:00
627:12
633:00

識別記号

F I

(72) 発明者 中井 壮元
愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内

(72) 発明者 竹田 雄二
愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地
三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業
所内